

PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

Patent number: JP2161442
Publication date: 1990-06-21
Inventor: TOYA KOJI; ENDO TOSHIRO; TAKENAKA FUMIO
Applicant: DAICEL CHEM
Classification:
- international: C08F2/44; C08F2/46; G03F7/004; G03F7/033
- european:
Application number: JP19880316727 19881215
Priority number(s): JP19880316727 19881215

Report a data error here

Abstract of JP2161442

PURPOSE:To obtain a photopolymerizable compsn. having improved resolution by incorporating a thermoplastic polymer constituted of a combination of a specified amt. of styrenic monomer, and acrylic ester and methacrylic ester in addition to a polymerizable monomer having a carboxyl group, into the compsn. **CONSTITUTION:**The photopolymerizable compsn, is constituted of a thermoplastic polymer, an addition-polymerizable compd. which is liquid or solid at room temp. and under normal pressure, and a photopolymn. initiator, wherein the thermoplastic polymer consists of 15-40wt.% polymerizable monomer having a carboxyl group, 1-35wt.% styrenic monomer, and 84-25wt.% acrylic ester and methacrylic ester. Thus, a photopolymerizable compsn. having improved resolution in spite of contg. a thermoplastic polymer contg. a styrenic monomer as constituting component, is obtd.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑪ 公開特許公報(A) 平2-161442

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 平成2年(1990)6月21日
 G 03 F 7/033 7124-2H
 C 08 F 2/44 MCS 8215-4J
 2/46 MDJ 8215-4J
 G 03 F 7/004 512 7124-2H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全8頁)

⑭ 発明の名称 光重合性組成物

⑮ 特 願 昭63-316727

⑯ 出 願 昭63(1988)12月15日

⑰ 発 明 者 遠 矢 功 治 兵庫県尼崎市次屋4-7-1
 ⑱ 発 明 者 遠 藤 敏 郎 兵庫県姫路市網干区新在家940
 ⑲ 発 明 者 竹 中 史 夫 兵庫県尼崎市次屋3-6-48
 ⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
 会社
 ㉑ 代 理 人 弁理士 畝 田 充 生

明 細 書

1. 発明の名称

光 重 合 性 組 成 物

2. 特許請求の範囲

1. 熱可塑性高分子と、常温常圧で液体または固体の付加重合性化合物と、光重合開始剤とを含有する光重合性組成物であって、上記熱可塑性高分子が、カルボキシル基を有する重合性モノマー15～40重量%、スチレン系モノマー1～35重量%、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル84～25重量%で構成されていることを特徴とする光重合性組成物。

2. アクリル酸エステルが炭素数7以上のアルキル基を有するアクリル酸エステルであり、メタクリル酸エステルが炭素数1～20のアルキル基を有するメタクリル酸エステルである請求項1記載の光重合性組成物。

3. アクリル酸エステルが炭素数1～20のアルキル基を有するアクリル酸エステルであり、

メタクリル酸エステルが炭素数1～3のアルキル基を有するメタクリル酸エステルである請求項1記載の光重合性組成物。

4. アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルが、炭素数7以上のアルキル基を有するアクリル酸エステル、及び炭素数1～3のアルキル基を有するメタクリル酸エステルからなる請求項1記載の光重合性組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は光重合性組成物に関し、より詳細には、アルカリ現像液で現像でき、フォトレジストとして有用な光重合性組成物に関する。

〔従来の技術と発明が解決しようとする課題〕

プリント配線板、印刷版や金属レリーフ像形成用フォトレジストとして、アルカリ現像液で現像できる種々の光重合性組成物が提案されている。この光重合性組成物は、カルボキシル基を有する熱可塑性高分子と、光重合により網目構造を形成する付加重合性化合物と、この付加重合性化合物

を光重合する光重合開始剤とを基本的に含有している。

このような光重合性組成物は、通常、有機溶媒に溶解した溶液に限らず、ポリエステル系基体フィルムとポリオレフィン系フィルムとの間に光重合性組成物が積層されたドライフィルムとして使用される。このドライフィルムは、通常、巻取状態で保存される。そして、プリント基板用の銅箔積層板、印刷版用支持体や金属基板等に、溶液状の光硬化性組成物を塗布したり、ポリオレフィン系フィルムを剥離させた状態でドライフィルムを積層し、所定のパターンを露光し、未露光部をアルカリ現像液で溶解除去して現像することにより、レジスト像を形成している。またプリント回路や金属レリーフ像等を形成する場合には、レジスト像を形成した後、エッチング液やメッキ液で処理し、剥離液でレジスト像を除去している。

従って、レジスト像やプリント回路等を精度よく形成するには、アルカリ現像液やエッチング液に対する耐性、プリント基板等との密着性、可撓

性などの他に、解像度が大きいことが要求される。

またドライフィルムにあっては、耐コールドフロー性、すなわち、巻取状態で保存されたドライフィルムの端部から光重合性組成物が滲出しなことが要求される。

米国特許明細書第3930865号公報には、カルボキシル基を有する重合性モノマーと、炭素数4以上のアルキル基を有するメタクリル酸エステルと、1～35重量%のスチレン系モノマーとで構成された熱可塑性高分子を含有する光重合性組成物が開示されている。また、特開昭58-12577号公報には、カルボキシル基を有する重合性モノマー10～40重量%と、炭素数6～12のアルキル基を有するメタクリル酸エステル35～83重量%と、スチレン系モノマー3～25重量%とで構成された熱可塑性高分子を含有する光重合性組成物が開示されている。これらの光重合性組成物は、熱可塑性高分子の構成成分としてスチレン系モノマーをメタクリル酸エステルと組合せているためか、アルカリ現像液やエッチング液等に対する耐性等

に優れ、或る程度の耐コールドフロー性を示すものの、解像度が未だ十分でない。

また特公昭54-25957号公報には、カルボキシル基を有する重合性モノマー15～40重量%と、炭素数1～6のアルキル基を有するメタクリル酸エステル及びアクリル酸エステル15～45重量%と、スチレン系モノマー40～60重量%とで構成された高分子を含有する光重合性組成物が開示されている。この光重合性組成物は、前記熱可塑性高分子よりも耐コールドフロー性に優れるものの、上記と同様に、解像度が未だ十分でない。

本発明の目的は、スチレン系モノマーを構成成分とする熱可塑性高分子を含有しているにも拘らず、解像度に優れた光重合性組成物を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明らは鋭意研究の結果、カルボキシル基を有する重合性モノマーの他に、特定量のスチレン系モノマーと、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとを組合せて構成した熱可塑性高分子

を含有する光重合性組成物が解像度に優れていることを見出した。すなわち、本発明は、熱可塑性高分子と、常温常圧で液体または固体の付加重合性化合物と、光重合開始剤とを含有する光重合性組成物であって、上記熱可塑性高分子が、カルボキシル基を有する重合性モノマー15～40重量%、スチレン系モノマー1～35重量%、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル84～25重量%で構成されている光重合性組成物により、上記課題を解決するものである。

熱可塑性高分子の構成成分であるカルボキシル基を有する重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、アロピオン酸、ソルビン酸、ケイ皮酸等が例示され、少なくとも一種使用される。カルボキシル基を有する重合性モノマーのうちアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。なお、マレイン酸等のジカルボン酸は、半エステルまたは無水物としても使用できる。このカルボキシル基を有する重合性モノマーは、光重合性組成物のアルカリ現像

性に寄与する。

スチレン系モノマーとしては、スチレン； α -位がアルキル基またはハロゲン原子で置換された α -置換スチレン、例えば、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン等；ベンゼン環の水素原子が置換された置換スチレン、例えば、 p -メチルスチレン、 p -エチルスチレン、 p -プロピルスチレン、 p -イソプロピルスチレン、 p -(tert-ブチル)スチレン等が例示され、少なくとも一種使用される。スチレン系モノマーのうちスチレン、 α -メチルスチレン等が好ましい。

アクリル酸エステルとしては、炭素数1~20のアルキル基を有するアクリル酸エステル、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-tert-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸

ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル等が例示される。またメタクリル酸エステルとしては、上記アクリル酸エステルに対応したメタクリル酸エステルが例示される。これらのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルはそれぞれ一種以上使用される。

上記アクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとを併用することにより、解像度に著しく優れる。すなわち、上記各モノマーを構成成分とする熱可塑性高分子において、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルのうちいずれか一方を前記スチレン系モノマーと組合せても光重合性組成物の解像度が十分でない。

なお、解像度をより一層高めるには、炭素数7以上のアルキル基を有するアクリル酸エステルと、炭素数1~20のアルキル基を有するメタクリル酸エステルとの組合せや、炭素数1~20のアルキル基を有するアクリル酸エステルと、炭素数1~3のアルキル基を有するメタクリル酸エステルとの組合せが好ましい。特に、炭素数7以上のア

ルキル基を有するアクリル酸エステルと、炭素数1~3のアルキル基を有するメタクリル酸エステルとを組合せて使用するのが好ましい。

熱可塑性高分子は、カルボキシ基を有する重合性モノマー15~40重量%、好ましくは20~35重量%、スチレン系モノマー1~35重量%、好ましくは10~35重量%、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル84~25重量%、好ましくは70~30重量%の割合で構成される。各モノマーの割合が上記範囲を外れると解像度が低下する。

またアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルとの割合は、解像度を低下させない範囲で適宜設定することができるが、アクリル酸エステル/メタクリル酸エステル=20~65/80~35重量%、好ましくは30~50/70~50重量%である。

なお、熱可塑性高分子は、前記3成分モノマーの溶液重合、塊状重合、懸濁重合、乳化重合等の慣用の重合法により得ることができる。

付加重合性化合物としては、常温常圧で液体または固体であり、分子中に2個以上のアクリロイル基やメタクリロイル基を有するアクリレートやメタクリレート等が挙げられる。

分子中に2個のアクリロイル基を有するアクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のジアクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のジアクリレート、水素化ビスフェノール

ルAのエチレンオキサイド付加物のジアクリレート、水素化ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物のジアクリレート、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-ベンジリデンビスアクリルアミド等が例示される。

分子中に3個以上のアクリロイル基を有するアクリレートとしては、例えば、グリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が例示される。

分子中に2個以上のメタクリロイル基を有するメタクリレートとしては、上記アクリレートに対応するメタクリレートが例示される。

上記アクリレート及びメタクリレートは、少なくとも一種使用され、両者を混合して使用してもよい。なお、単官能性のアクリレート及びメタクリレートを適宜併用してもよい。

付加重合性化合物の量は、光重合性組成物の特

性を損わない範囲であれば特に限定されないが、前記熱可塑性高分子100重量部に対して10～200重量部、好ましくは20～150重量部である。

光重合開始剤としては、置換又は非置換の多核キノン類、芳香族ケトン類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、置換又は非置換のチオキサントン類などの種々のものが使用できる。

置換又は非置換の多核キノン類としては、例えば、2-メチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-プロピルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1, 4-ジメチルアントラキノ、2, 3-ジメチルアントラキノ、ベンズ[a]アントラキノ、ベンズ[b]アントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2, 3-ジフェニルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、3-クロロ-2-メチルアントラキノ、1, 4-ナフタキノ、9, 10-フェナントラキノ、2-メチル-1, 4-

-ナフタキノ、2, 3-ジクロロナフタキノ、7, 8, 9, 10-テトラヒドロナフタセンキノ等が例示される。

芳香族ケトン類としては、例えば、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等が例示される。

ベンゾイン類及びベンゾインエーテル類としては、例えば、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等が例示される。

置換又は非置換のチオキサントン類としては、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジブチルチオキサントン等が例示される。

また他の光重合開始剤として、ベンジル、 α , α -ジエトキシアセトフェノンや、ベンゾフェノンオキシムアセテート等のオキシムエステル類等が例示される。

上記光重合開始剤は、一種または二種以上使用され、同種または異種の光重合開始剤を組合せて使用してもよい。

光重合開始剤の量は、硬化速度及び解像度を低下させない範囲で選択できるが、通常、前記熱可塑性高分子100重量部に対して0.01～30重量部、好ましくは1～15重量部である。

なお、上記光重合開始剤は、例えば、2, 4, 5-トリアリールイミダゾリル二量体、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ロイコクリスタルバイオレット、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタンや、脂肪族又は芳香族第3級アミン、例えば、N-メチルジエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等と組合せて使用するのが有用である。

本発明の光重合性組成物は、必要に応じて、熱

重合反応を抑制し、貯蔵安定性を高める安定剤、発色剤、レジスト像の判別を容易にする着色剤、柔軟性を付与する可塑剤等を含有していてもよい。安定剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、18crown-6、p-tert-ブチルカテコール等が例示され、光重合性を阻害しない範囲で適宜量使用される。発色剤としては、トリアリールメタン系染料のロイコ体が有用であり、例えば、ロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーンや、これらロイコ体の塩酸塩、硫酸塩等の塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等の有機酸塩等が挙げられる。また着色剤としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ピクトリアブルー、メチレンブルー等が例示される。可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジブチルジグリコールアジベート等の脂肪酸エステル類；トリメチルホスフィン等の

リン酸エステル類；トルエンスルホン酸アミド等のスルホン酸アミド類等が例示される。

本発明の光重合性組成物は、有機溶媒を含有しない液状であってもよいが、通常、有機溶媒に溶解ないし分散した液状またはドライフィルムの形態で使用される。上記有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類等が例示される。ドライフィルムは、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム等の基体フィルムに重合性組成物を塗布し、乾燥した後、ポリエチレンフィルム等のカバーフィルムを加圧ロール等でラミネートすることにより作製される。

ドライフィルムの光重合性組成物の膜厚は、解像度及び作製性等を低下させない範囲であれば特に制限されないが、通常5～100μm、好ましくは20～70μmである。

本発明の光重合性組成物からなる感光層は、通常、有機溶媒を含有する液状の光重合性組成物を、プリント基板等の支持体に印刷または塗布し、有機溶媒を除去したり、ドライフィルムのカバーフィルムを剥離し上記支持体にゴムロール等でラミネートすることにより形成される。

感光層は、化学的に活性化放射線を発生させる光源、例えば、低圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプなどの光源で露光される。露光は、通常、必要に応じて感光層上にカバーシートを設け、ネガまたはポジ型のパターンマスクを用い、接触法または投影法により行なわれる。露光後、塩素性化合物を含有するアルカリ現像液で現像すると露光パターンに応じたレジスト像が得られる。アルカリ現像液の塩素性化合物としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等の無機塩基；ブチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、

トリエタノールアミン、モルホリン、ヒリジン等の有機塩基が例示される。現像液には、エチレングリコールモノブチルエーテル等の有機溶媒が含有されていてもよい。

また回路パターンを形成する場合には、レジスト像を形成した後、メッキ液やエッチング液で処理され、上記レジスト像は水酸化ナトリウム等の強アルカリ水溶液又は塩化メチレン等の有機溶媒で剥離除去される。

〔発明の効果〕

本発明の光重合性組成物によれば、カルボキシル基を有する重合性モノマーの他に、特定量のスチレン系モノマーと、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルとを組合せて構成した熱可塑性高分子を含有するので、スチレン系モノマーを構成成分とする熱可塑性高分子を含有しているにも拘らず、解像度に優れている。またアルカリ現像液やエッチング液に対する耐性、プリント基板等との密着性、可塑性などのアルカリ現像型光重合性組成物に要求される特性や、ドライフィルム

に要求される耐コールドフロー性も備えている。

従って、本発明の光重合性組成物は、プリント配線板、回路基板、金属レリーフ像や印刷版等を製造する際のフォトレジストとして有用である。

〔実施例〕

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。

実施例 1

以下の成分を混合して光重合性組成物を得た。

| | |
|--|--------|
| メタクリル酸 14 重量%、アクリル酸 14 重量% | |
| %、スチレン 30 重量%、アクリル酸-2-エチルヘキシル 17.5 重量%、メタクリル酸メチル 24.5 重量%の共重合体 | 50 g |
| トリメチローメプロパントリアクリレート | 15 g |
| ノナエチレングリコールジメタクリレート | 10 g |
| 2,4-ジエチルチオキサントン | 0.8 g |
| ρ-ジメチルアミノ安息香酸エチル | 3 g |
| ダイヤモンドグリーン GH | 0.03 g |

24 重量%、メタクリル酸メチル 26 重量%の共重合体を用いる以外、実施例 1 と同様にして光重合性組成物を調製した。

比較例 1

実施例 1 の光重合性組成物を構成する共重合体に代えて、メタクリル酸 14 重量%、アクリル酸 14 重量%、アクリル酸-2-エチルヘキシル 18 重量%、メタクリル酸メチル 54 重量%の共重合体を用いる以外、実施例 1 と同様にして光重合性組成物を調製した。

比較例 2

実施例 1 の光重合性組成物を構成する共重合体に代えて、メタクリル酸 14 重量%、アクリル酸 14 重量%、スチレン 20 重量%、メタクリル酸-2-エチルヘキシル 52 重量%の共重合体を用いる以外、実施例 1 と同様にして光重合性組成物を調製した。

比較例 3

実施例 1 の光重合性組成物を構成する共重合体に代えて、メタクリル酸 30 重量%、スチレン

| | |
|-----------|------|
| メチルエチルケトン | 70 g |
| テトラヒドロフラン | 10 g |

実施例 2

実施例 1 の光重合性組成物を構成する共重合体に代えて、メタクリル酸 14 重量%、アクリル酸 14 重量%、スチレン 10 重量%、アクリル酸-2-エチルヘキシル 22 重量%、メタクリル酸メチル 40 重量%の共重合体を用いる以外、実施例 1 と同様にして光重合性組成物を調製した。

実施例 3

実施例 1 の光重合性組成物を構成する共重合体に代えて、メタクリル酸 14 重量%、アクリル酸 14 重量%、スチレン 25 重量%、アクリル酸-2-エチルヘキシル 17 重量%、メタクリル酸メチル 30 重量%の共重合体を用いる以外、実施例 1 と同様にして光重合性組成物を調製した。

実施例 4

実施例 1 の光重合性組成物を構成する共重合体に代えて、メタクリル酸 20 重量%、スチレン 30 重量%、アクリル酸-2-エチルヘキシル

40 重量%、アクリル酸エチル 25 重量%、メタクリル酸メチル 5 重量%の共重合体を用いる以外、実施例 1 と同様にして光重合性組成物を調製した。

実施例 1～4 及び比較例 1～3 の光重合性組成物の解像度、耐コールドフロー性などの特性を次のようにして評価した。

(1) 解像度の評価方法

パターンマスクとして、10 μm 刻みに 10 μm～150 μm のライン幅及びスペースがそれぞれ 1:1 の比で形成された 5 本組の銅板パターンマスクを用いた。光重合性組成物を膜厚 25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム支持体に塗布、乾燥し、感光層の厚み 50 μm の感光性フィルムを複製し、感光性フィルムを、研磨した銅箔層板に、100℃に加熱したゴムローラーにより積層した。

次いで、前記パターンマスクを感光性フィルムに重ね、2 Kw の超高圧水銀灯を用いて、70 cm の距離から 10 秒間照射し、硬化させた。その後、ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体を剥離し、温度 30℃の 1 重量%炭酸ナトリウム水溶

液を現像液として用い、スプレー現像し、水洗、乾燥した。そして、倍率200倍の光学顕微鏡でレジスト像を観察し、ラインの蛇行がなく、しかもスペースにレジストのブリッジがない最小のマスク線幅を解像度として吸す。

(2) アルカリ液に対する耐性の評価方法

また前記パターンマスクを使用することなく、前記と同様の条件で露光し、レジスト膜を形成した。このレジスト膜をpH8.5に調整した1重量%の炭酸ナトリウム水溶液に1時間浸漬し、アルカリ液に対する耐性を目視にて判断した。アルカリ液に対する耐性は以下の基準で評価した。

優：レジスト膜の変化なし

良：レジスト膜が若干膨潤

不可：レジスト膜が膨潤

(3) 密着性の評価方法

パターンマスクとして、スペース幅700μm、ライン幅50μmで構成された3本組の鋳造パターンマスクを用い、前記(1)と同様の条件で、露光し、70秒間現像し、水洗、乾燥した。その後、

で、温度50℃の3重量%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、レジスト膜が剥離するまでの時間を測定し、次の基準で評価した。

優：1.5分以内に剥離

良：2分以内に剥離

不可：3分以上で剥離

(6) 耐コールドフロー性の評価方法

感光性フィルムの感光層上に膜厚20μmのポリエチレンフィルムをラミネートすると共に、張力を作用させながら巻取り、巻回状態のドライフィルムを作製した。この巻回状態のドライフィルムを立てて室温で保存し、ドライフィルムの端部から光重合性組成物が漏出するまでの期間を耐コールドフロー性の指標とした。

得られた結果を表に示す。

(以下、余白)

200倍の光学顕微鏡でレジストラインを観察し、密着性を以下の基準で評価した。

優：完全に直線

良：レジストラインの一部が蛇行又は膨潤

不可：レジストラインが蛇行又は膨潤し剥離

(4) 可撓性の評価方法

フレキシブル銅張り積層板に、前記(1)と同様に、感光性フィルムを積層し、パターンマスクを使用することなく、全面露光し、ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体を剥離する。次いで、その積層板を繰返し屈曲し、レジスト膜の可撓性を次の基準で評価した。

優：レジスト膜に亀裂が生じない

良：レジスト膜の一部に亀裂が生じる

不可：レジスト膜が亀裂し剥離する

(5) 剥離性の評価方法

銅張り積層板に、前記(1)と同様に、感光性フィルムを積層し、パターンマスクを使用することなく、一定の光量で全面露光し、ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体を剥離する。次いで、

表

| | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|--------|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| モノマー組成 | メタクリル酸 | 14 | 14 | 14 | 20 | 14 | 14 | 30 |
| | アクリル酸 | 14 | 14 | 14 | - | 14 | 14 | - |
| | スチレン | 30 | 10 | 25 | 30 | - | 20 | 40 |
| | アクリル酸-2-エチルヘキシル | 17.5 | 22 | 17 | 24 | 18 | - | - |
| | アクリル酸エチル | - | - | - | - | - | - | 25 |
| | メタクリル酸メチル | 24.5 | 40 | 30 | 26 | 54 | - | 5 |
| | メタクリル酸-2-エチルヘキシル | - | - | - | - | - | 52 | - |
| 特性 | 解 像 度 | 40 μ | 50 μ | 40 μ | 40 μ | 70 μ | 70 μ | 70 μ |
| | アルカリ液に対する耐性 | 優 | 優 | 優 | 優 | 良 | 優 | 優 |
| | 密着性 | 優 | 優 | 優 | 優 | 良 | 優 | 優 |
| | 可換性 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 可 | 可 |
| | 剥離性 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 優 | 可 |
| | 耐コールドフロー性 | >6ヶ月 | >6ヶ月 | >6ヶ月 | >6ヶ月 | 1ヶ月 | 4ヶ月 | 6ヶ月 |

表に示すように、実施例 1～4 の光重合性組成物は、比較例 1～3 の光重合性組成物に比べて、解像度に優れていた。またアルカリ液に対する耐性、密着性、可換性、剥離性及び耐コールドフロー性も良好であった。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

代 理 人 井 理 士 殿 田 充 生